

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-110199

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 1 1 D 17/00

C 1 1 D 17/00

3/02

3/02

3/08

3/08

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平8-267313

(22) 出願日

平成 8 年(1996)10月 8 日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号

(72) 発明者 西條 宏之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 林 宏光

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 西 俊紀

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(74) 代理人 井理士 古谷 馨 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 錠剤型洗浄剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 溶解性に優れ且つ溶解性の経時変化が少なく、更に高強度で輸送時の形態安定性に優れた錠剤型洗浄剤組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 非イオン界面活性剤、(b) 多孔性シリカ化合物及び(c) カオリナイト族の粘土鉱物をそれぞれ特定範囲の量で含有し、硬度が10～70 kg f/cm<sup>2</sup> で、且つ5 kg f/cm<sup>2</sup> の荷重を負荷した際の1秒後の応力の初期の応力に対する比率(緩和パラメーター) が85.0～99.3%である錠剤型洗浄剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 非イオン界面活性剤8～40重量%、(b) 多孔性シリカ化合物5～30重量%及び(c) カオリナイト族の粘土鉱物2～25重量%を含有し、硬度が $10 \sim 70 \text{ kg f/cm}^2$ であり、且つ $5 \text{ kg f/cm}^2$ の荷重を荷した際の1秒後の応力の初期の応力に対する比率(緩和パラメーター)が85.0～99.3%であることを特徴とする錠剤型洗浄剤組成物。

【請求項2】 全界面活性剤中のポリオキシエチレンアルキルエーテル型の非イオン界面活性剤の含有率が40～100重量%であることを特徴とする請求項1記載の錠剤型洗浄剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、溶解性に優れた溶解性の経時変化が少なく、更に高強度で輸送時の形態安定性に優れた錠剤型洗浄剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 現在の衣料用洗剤の形態は、粉末状・粒状の物が主に使用されている。しかし、これらの洗剤は使用時に計量を行う必要があり、しかも、粉が飛び散る場合があり、使用者に不快感を催させるという欠点があった。

【0003】 最近、これらの問題を解決するために錠剤型洗剤の開発が試みられている。ところが、錠剤型洗剤は簡便で使用しやすい反面、製造工程・輸送工程で形状を保持するための高い錠剤強度と水中での迅速な溶解性という一見相反する要素を満足させなければならないという非常に困難な技術的課題が有る。

【0004】 例えば、同一組成で打錠成形圧を上げれば錠剤強度を高め得ることは周知であるが溶解性は著しく低下してしまう。溶解性向上を目的として特開平4-161498号公報、特開平4-239100号公報、特開平6-17099号公報、特開平6-108099号公報には溶解促進剤、炭酸カリウムを特定の重量比で配合した錠剤型洗剤が開示されている。しかしながらこの組成物は成形圧を高めても移送や輸送に耐えうる十分な強度・形態安定性の錠剤が得られないという問題点を有している。つまり、炭酸カリウムのような潮解性の高い成分を配合する場合には単に粉末を混合しただけでは保存時に吸湿が起こり、空気中の炭酸ガスを吸う等して一部が炭酸水素塩などに变化してしまい、錠剤の形態を維持できなくなる。従って、潮解性の高い成分を配合するに際してはコーティングなどの行程も必要となり、好ましくない。

【0005】 このような背景より潮解性の低い溶解促進剤として、水溶性塩ではなく錠剤の崩壊を促進することで洗剤の溶解性を向上させる方法が種々試みられている。例えば特開平2-311600号公報にはアニオン

活性剤に水難溶性カルボキシメチルセルロースを添加してなる錠剤洗剤組成物が更には、アニオン活性剤に比べ錠剤洗剤にした場合の溶解性の高い非イオン性活性剤にカルボキシメチルセルロースのカルシウム塩を添加してなる錠剤洗剤組成物が開示されている。これらの組成物は先述した保存時の形態安定性は向上されているが、崩壊剤としてカルボキシメチルセルロースのカルシウム塩などの水難溶性カルボキシメチルセルロースは高価であるという問題を有している。

【0006】 その他の錠剤用の崩壊剤としては、例えば、「造粒ハンドブック」(日本粉体工業技術協会編、平成3年3月10日オーム社発行)のpp. 504～505に記載されており、先述の水難溶性カルボキシメチルセルロース以外に低置換度ヒドロキシプロピルセルロース、トウモロコシ澱粉、ヒドロキシプロピルスターチ、微結晶セルロースが例示されている。これらの有機物の中には水難溶性カルボキシメチルセルロースよりも安価なものもあるが、難溶性有機物であるので洗濯終了後に洗濯機中に残存した場合には雑菌の繁殖を招くという問題を有している。

【0007】 これらの一部崩壊剤と同様に膨潤性を有する比較的安価な化合物としては特定の粘土鉱物が考えられる。粘土鉱物の分類と性状に関しては日本粘土学会編「粘土ハンドブック 第2版」(技報堂出版1987年4月30日発行)などに詳しい。

【0008】 粘土を衣料用洗剤に応用する試みは過去に多くの検討例があり、主として柔軟効果を付与することにその主眼がおかれている。特開平1-98697号公報、特開平1-65199号公報、特開昭61-213298号公報、特開昭61-176699号公報、特開昭61-130398号公報及び特開昭60-262899号公報にはスメクタイト族の粘土としてモンモリロナイト種、ヘクトライト種及びベントナイト種を使用する例が開示されている。また、カオリナイト族の粘土を使用した例としては、以下の公報が知られている。特開昭50-111108号公報には非イオン性活性剤を含有する衣料用洗剤にカオリナイト族の粘土を配合すると良好な粉末物質の噴霧乾燥粒子が得られる例が記載されており、特開昭56-82899号公報には低リン酸塩を含有するアニオン活性剤を含む洗剤の製剤化助剤として使用する例が、また特開昭57-202394号公報にはアニオン性活性剤を主成分とする組成物にカオリナイト族カオリン種とスメクタイト族モンモリロナイト種を複合した粘土を使用することで柔軟効果を付与できる洗浄剤組成物が例示されている。これらの検討例は錠剤化に関するものではない。しかしながら、敢えて錠剤化を行ってみると溶解性において不十分であった。

【0009】 錠剤型洗剤に粘土鉱物を応用した例は特開平2-140300号公報に水洗便器の自動洗浄剤が例示されているが、これは炭酸水素ナトリウム、有機酸、

高発泡性アニオン界面活性剤にカオリンを応用することで、泡沫を安定化する試みであり、カオリンは錠剤を長期間に渡って水中で形態を保つ担体としての作用をも有している。従って、衣料用の洗浄剤組成物の様に迅速な錠剤の崩壊性を要求される組成物としては全く不適当である。特開平6-108099号公報には液体香料をセピオライトに含浸した錠剤型洗浄剤組成物が開示されているが、多量の炭酸Kが配合されているので形態安定性には問題がある。これは特に高湿度下や炭酸ガス濃度のやや高い環境において保存された場合に顕著である。従って、現在までは粘土鉱物を崩壊剤として利用し、溶解性に優れ且つ溶解性の経時変化が少なく、輸送時の形態安定性に優れた錠剤型洗浄剤組成物は未だ無い。

【0010】粘土は先述の通り脱潤性を持ちしかも水難溶性カルボキシメチルセルロースに比べて安価であるという基本的な特徴がある。しかも、環境中に排出されても不活性であり、また、洗濯後に洗濯機中に残存した場合でも雑菌が繁殖する可能性も非常に少ない。

【0011】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは錠剤型洗浄剤組成物に関して鋭意検討を行った結果、非イオン界面活性剤、多孔性シリカ化合物を含有する洗浄剤にカオリナイト族の粘土鉱物を添加した組成物において特定の物性を示す錠剤型洗浄剤組成物が、溶解性に優れ且つ溶解性の経時変化が少なく、輸送時の形態安定性に優れることを見出し本発明を完成した。

【0012】すなわち本発明は、(a)非イオン界面活性剤8~40重量%、(b)多孔性シリカ化合物5~30重量%及び(c)カオリナイト族の粘土鉱物2~25重量%を含有し、硬度が $10 \sim 70 \text{ kg f/cm}^2$ であり、且つ $5 \text{ kg f/cm}^2$ の荷重を负荷した際の1秒後の応力の初期の応力に対する比率(緩和パラメーター)が85.0~99.3%であることを特徴とする錠剤型洗浄剤組成物を提供するものである。

【0013】本発明に用いられる非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド、アルキルアミンオキサイド等である。親中、主非イオン界面活性剤として平均炭素数12~18の直鎖又は分岐鎖の1級又は2級のアルコールのエチレンオキサイド平均付加モル数4~18、特に平均炭素数12~16の直鎖の1級のアルコールのエチレンオキサイド平均付加モル数5~12のポリオキシエチレンアルキルエーテルを使用するの

が望ましい。非イオン界面活性剤(a)は本発明の錠剤型洗浄剤組成物中に8~40重量%、好ましくは10~35重量%配合される。

【0014】また、本発明では、非イオン界面活性剤以外の陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤等のイオン性界面活性剤を1~16重量%の範囲で併用できるが、組成物中の全界面活性剤中のポリオキシエチレンアルキルエーテル型の非イオン界面活性剤の含有率が40~100重量%、好ましくは60~100重量%であることが洗浄力及び溶解性の上でより望ましい。イオン性界面活性剤の一例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、脂肪酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩等であり、対イオンとしてはナトリウム、カリウム、スルホベタイン、ヒドロキシスルホベタイン等が挙げられる。

【0015】本発明の錠剤型洗浄剤組成物は多孔性シリカ化合物(b)を5~30重量%、好ましくは10~25重量%含有する。本発明に用いられる多孔性シリカ化合物とは、シリカ( $\text{SiO}_2$ )を含有する多孔性の無機化合物のことを指し、一般に吸油能を有する。特に非晶質のものが優れた吸油能を示すので好ましい。多孔性シリカ化合物としては、水銀圧入法での細孔容積が $100 \sim 600 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 、BET法での比表面積が $20 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ 、及びJIS K 5101での吸油量が $100 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上のものが好ましい。この吸油量は、JIS K 5101に記載された方法に基づき、多孔性シリカ化合物に吸収されるあまに油の量を示している。

【0016】また、多孔性シリカ化合物の平均粒径は凝集粒子として $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ である。この平均粒径は、JIS Z 8801の標準篩を用いて、5分間振動させたものの篩目のサイズによる重量分率から測定される。

【0017】かかる多孔性シリカ化合物としては、第2成分として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}_2\text{O}$ (ここでMはアルカリ金属)、 $\text{MeO}$ (ここでMeはアルカリ土類金属)などを含有する合成物が良い。また2元素だけでなく、3元素、4元素などのものも好適に用いられる。具体的には以下の(i)~(iii)の物質が例示される。

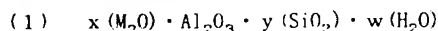
(i)シリカを主成分とするものとしては、徳山曹達(株)製のトクシールNR、トクシールPR、トクシールAL-1、日本シリカ(株)製のニップシールNS、ニップシールNA-R、ニップシールES、デグサ社製のSIPERNAT 22、SIPERNAT 50、DURIOSIL、韓仏化学社製のZEOSIL 45、TIXOSIL 38、シオノギ製薬(株)製のカープレックス100等が挙げられる。

(ii)ケイ酸カルシウムを主成分とするものとしては、ヒューバー社製のHUBERSORB 600(登録商

標)が挙げられる。

(iii)アルミノケイ酸塩を主成分とするものとしては、デグサ社製のAluminium Silicate P820、韓仏化学社製のTIXOLEX25が挙げられる。

【0018】上記のうち、(iii)のアルミノケイ酸塩を主成分とするものとしては、特に以下の一般式で示されるものが好ましい。又これらのものはイオン交換能を有するという特徴がある。

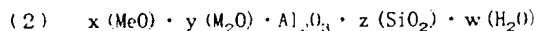


(式中のMはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属を表わし、x、y、wは次の数値の範囲内にある各成分のモル数を表わす。

$$0.2 \leq x \leq 2.0$$

$$0.5 \leq y \leq 10.0$$

w: 0を含む任意の正数)



(式中のMeはカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属を表わし、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属を表わし、x、y、z、wは次の数値の範囲内にある各成分のモル数を表わす。

$$0.001 \leq x \leq 0.1$$

$$0.2 \leq y \leq 2.0$$

$$0.5 \leq z \leq 10.0$$

w: 0を含む任意の正数)

更に本発明では多孔性シリカ化合物として、特に非晶質のアルミノケイ酸塩が好ましい。

【0019】その他にも下記のような多孔性シリカ化合物以外の吸油能を示す化合物を少量併用してもよい。

1) ケイ酸カルシウム

徳山曹達(株)製フローライトRが挙げられる。

2) 炭酸カルシウム

白石工業(株)製カルライトKTが挙げられる。

3) 炭酸マグネシウム

徳山曹達(株)製炭酸マグネシウムTTが挙げられる。

4) 真珠岩(パーライト)

ダイカライトオリエント(株)製のパーライト4159が挙げられる。

【0020】本発明の錠剤型洗浄剤組成物はカオリナイト族の粘土鉱物(c)を含有する。本発明に使用することのできるカオリナイト族の種としてはカオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト、カオリナイトとナクライト及びディッカイトの混合物であるカオリンからなる群より選ばれる1種又は2種以上の粘土鉱物種が挙げられる。本発明において、カオリナイト族粘土鉱物(c)は組成物中には2~25重量%、好ましくは4~15重量%配合される。この配合量が2重量%未満では錠剤の崩壊性が不十分であり、25重量%を超えると界面活性剤、ビルダーなどの洗浄成分の配合量が低下し、洗剤の使用量が増加するので不経済であり、好まし

くない。また、更に過剰に配合された場合の好ましくない影響としては、錠剤の強度が著しく低下する点も挙げられる。

【0021】使用可能なカオリナイトに関しては汎用のカオリンなどが挙げられ、例えばカオリンとしては焼成品、非焼成品の何れも使用可能である。例としては土屋カオリン工業株式会社のカオリンJP-100、カオリンJP-200、5Mカオリン、NNカオリンクレー、ハードレー、STカオリンクレー、カタルボ、Engelhard社製品のASPシリーズ、Hydrousシリーズ、Hydrous Delamiシリーズ、焼成グレード、更にはカップリング処理されたTRANSLINKシリーズ、Ultralinkシリーズが挙げられる。

【0022】なお、本発明においては崩壊性向上の目的以外にも他の族、種の粘土鉱物を併用することも可能である。例えば、スメクタイト族のモンモリロナイト、バイデライト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、モンモリロナイトを主成分とするベントナイト、雲母族のムスコバイト、イライト、セリサイト、グローコナイト、パーミキュライト族のパーミユクライト、複鎖構造型のアタパルジャイト、セピオライトをバインダーとして使用することが可能である。更には、錠剤を手で触れたときの洗剤のベタツキを改良する目的でパイロフィライト族のパイロフィライト、タルクを添加することも可能である。但し、これらカオリナイト族以外の粘土鉱物は錠剤の崩壊性には寄与しないので、その配合量は、カオリナイトに対する比率は0~30重量%にすることが好ましい。

【0023】本発明においては錠剤の力学的性質が重要である。つまり、一般に重要とされる錠剤の硬度は、 $10 \sim 70 \text{ kgf/cm}^2$ であり、好ましくは $15 \sim 50 \text{ kgf/cm}^2$ である。この値が $10 \text{ kgf/cm}^2$ 未満であると錠剤としての形態安定性、特に輸送時の形態保持力が不足し、また、 $70 \text{ kgf/cm}^2$ を超えると溶解性が損なわれる。錠剤硬度の測定は例えば、デジタル硬度計(Fujiwara製、型番024001)において測定指針の外径が5mmを用いて容易に測定することができる。

【0024】本発明におけるもう1つの重要な力学的パラメーターは、錠剤型洗浄剤組成物に $5 \text{ kgf/cm}^2$ の荷重を負荷させた際の1秒後の応力が初期の応力に対する比率(緩和パラメーター)であり、この値は85.0~99.3%であり、好ましくは92~98%である。この値が85%未満であると、錠剤は著しく粘性が付与された状態となり、たとえ上記の硬度が十分低くても満足する溶解性は得られない。一方、この値が99.3%を超えてしまうと錠剤は非常に脆性が高くなり、たとえ上記の硬度が十分高くても満足する形態安定性は得られない。なお、本発明において緩和パラメーターは、

後述の実施例において示した方法によって測定されたものをいう。

【0025】錠剤硬度並びに緩和パラメーターは、打錠圧を変える以外に非イオン界面活性剤、多孔性シリカ化合物及びカオリナイト族の粘土鉱物の配合比率を調節したり、また水分量を変えたり、陰イオン界面活性剤を適宜配合することで調整することができる。また、水溶性無機塩を配合する場合は、カリウム塩とナトリウム塩の配合比を変えることで調整することができる。

#### 【0026】

【発明の実施の形態】本発明の錠剤型洗浄剤組成物は、上記の如き (a) 非イオン界面活性剤、(b) 多孔性シリカ化合物及び (c) カオリナイト族の粘土鉱物を必須として含有し、その他にアルカリ剤、酵素、漂白剤、香料等の通常の錠剤型洗浄剤に使用される常用成分を配合することができるが、JIS 1号、2号ケイ酸ナトリウムといった従来の非晶質のアルカリ金属ケイ酸塩の配合は溶解性を低下させるために、5重量%を超えて配合されることが望ましい。本発明の錠剤型洗浄剤組成物に併用できる成分としては、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の増量剤、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール等の再汚染防止剤、過炭酸ナトリウム、過ほう酸ナトリウム又は4水和物と漂白剤、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ等の酵素、亜硫酸ナトリウム等の酵素安定化剤、酸化防止剤、蛍光染料、香料等が挙げられる。また、アルカリ剤として炭酸塩を使用し、クエン酸、コハク酸、マレイン酸等の有機固体酸を併用し、発泡させることによって溶解性を更に促進させることができる。特に炭酸塩は好ましい洗浄力増強成分かつ錠剤硬度調整成分である。より好ましい炭酸塩として炭酸カリウム、炭酸ナトリウム及び/又は炭酸カリウムが挙げられる。これらの炭酸塩は、錠剤型洗浄剤組成物中に3~40重量%、特に6~25重量%配合することが好ましい。この配合率が40重量%を超えると錠剤硬度が低下したり、先述の形態の安定性を損なう場合があり、好ましくない。より好ましい炭酸塩の使用形態は、予めポリエチレングリコールなどで表面コーティングされた炭酸塩である。

【0027】本発明の錠剤型洗浄剤組成物の製法は、予め上記の成分を含有する粉末状の組成物を形成し、通常用いられているタブレット形成法に従って錠剤化することによって得られる。1錠当たりの重量は1~20gが好ましい。以下に、本発明の錠剤型洗浄剤組成物に併用できる成分を説明する。

【0028】また、本発明の錠剤型洗浄剤組成物の大きさや形状は限定されないが、通常容積は0.15~72cm<sup>3</sup>の範囲から選定される。

#### 【0029】

【実施例】以下実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

い。

#### 【0030】実施例1

＜錠剤型洗浄剤の調製＞表1、2に示す配合組成に従って、粉末成分（但し、酵素及び香料は除く）を均一に混合した後、更に酵素及び香料を後添加し、この配合物7.5gを内径25mmのシリンダーに採り打錠し、錠剤洗浄剤組成物を得た。尚、このときの打錠圧は組成物No. 1~5については得られた錠剤の硬度が25~28kgf/cm<sup>2</sup>に入るように打錠圧を調整して打錠した。一方、組成物No. 6~11に関しては打錠圧は100kgf/cm<sup>2</sup>の一定にて打錠を行い錠剤洗浄剤を得た。

【0031】＜性能評価＞上記で得られた錠剤型洗浄剤について、以下の条件で各種性能評価を行った。その結果を表1、2に示す。

#### 【0032】(1) 緩和パラメーター測定条件

測定機器としてレオテック株式会社製FUDOHレオメーター（型番RT-3010-CW）を用い、検出部には10kg型アダプターNo. 6（5mmφ）を取り付けたものを採用した。試料台に円筒状の錠剤の平面部分に垂直に本アダプターが当たるように錠剤を設置し、試料台の速度を6cm/minで上昇させ、本アダプターに錠剤が0.2mm進入する前後の応力を測定した。緩和パラメーターを下記の式に従って算出した。

#### 【0033】

##### 【数1】

$$\text{緩和パラメーター} = \frac{\left( \begin{array}{l} \text{アダプターに0.2mm錠剤が} \\ \text{進入した1秒後の応力} \end{array} \right)}{\left( \begin{array}{l} \text{アダプターに0.2mm錠剤が} \\ \text{進入した直後の応力} \end{array} \right)}$$

#### 【0034】(2) 錠剤硬度測定条件

デジタル硬度計（Fujiwara製、型番024001）を用いて錠剤硬度(kgf/cm<sup>2</sup>)を測定した。このとき使用アダプターの直径は5mmである。従って、表示された値の5.092倍を単位面積当たりの硬度(kgf/cm<sup>2</sup>)とした。

#### 【0035】(3) 溶解性評価条件

上記によって得られた錠剤洗浄剤2錠を、予め20℃、30リットルの水道水を入れておいた2槽式洗濯機〔東芝（株）製、銀河3.6（VH360S1）〕に投入する。攪拌強度を強回転として1分間攪拌した後、脱水を行い、スパーテルで洗剤の残渣を掻き取り、室温にて風乾後の重量を測定した。本評価においてはその残渣重量が1.0g未満であることが好ましい。

#### 【0036】(4) 形態安定性の評価条件

##### ①耐振動性

上記方法によって調製された錠剤3錠を50mlのスクロール瓶〔（株）井内盛栄堂製〕に入れ蓋をした後、タイテック（株）製「Recipro Shaker SR-III」（MFG No. 4051354）に装着

し、SPEED8に振とう速度を設定し、15分間浸透した。この後、2mmの篩を用いて振とうによって発生した2mm未満の微粒子を除去し、残存した洗剤の重量を測定し、下記式によって残存率とした。本試験方法においては残存率が85%以上であることが好ましい。

【0037】

【数2】

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{(\text{振とう後の残存重量 (g)})}{(\text{初期の錠剤重量 (7.5 g} \times 3))}$$

【0038】②保存安定性

20℃、湿度65%R.H.の条件下で1ヶ月保存後の形態の外観を観察した。実用上、錠剤の膨潤やひび割れを起こさないことが必要である。

【0039】

【表1】

配合成分 (重量%)		組成物No				
		1	2	3	4	5
		本発明品	比較品	比較品	比較品	比較品
(a) 成分	C <sub>12</sub> ~ <sub>14</sub> 7644-D-(EO) <sub>7</sub> H <sup>1</sup>	10	10	8	2	10
	ノニデット R-7 <sup>1</sup>	10	10	8	2	10
	材料成分(EOp=6)7644(C <sub>12</sub> ~ <sub>14</sub> /C <sub>14</sub> /C <sub>16</sub> =70/25/5)エーテル	5	5	4	1	5
(b) 成分	多孔性シリカ化合物 A <sup>2</sup>	5	5	4	5	5
	多孔性シリカ化合物 B <sup>2</sup>	5	5	4	5	5
	多孔性シリカ化合物 C <sup>2</sup>	5	5	4	5	5
(c) 成分	サテントン W <sup>22</sup>	10	10	32	10	0
	ASP-072 <sup>22</sup>					
	カオリン JP-100 <sup>22</sup>					
	5Mカオリン <sup>22</sup>					
その他の成分	やし油脂脂肪酸ナトリウム	2	2	1.6	6	2
	LAS-Na <sup>23</sup>	2	2	1.6	6	2
	AS-Na <sup>23</sup>	1	1	0.8	6	1
	ゼオライト 4A <sup>24</sup>	14	14	11	14	14
	結晶性硫酸塩 <sup>25</sup>	5	3	4	5	5
	球状ソーダ1号	5	3	4	5	5
	ソーダ灰 <sup>26</sup>	10	6	4	10	10
	ポリアクリル酸ナトリウム (Mn=20000)	1	1	0.8	1	1
	7718酸マレイン酸共重合体 (Mn=60000)	1	1	0.8	1	1
	ポリマレイン酸共重合体 (Mn=20000)	1	1	0.8	1	1
	ポリエチレングリコール (Mn=6000)	1	1	0.8	1	1
	炭酸カリウム					10
	重炭酸ナトリウム	1	1	1	1	1
	界面活性剤 <sup>27</sup>	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5
	蛍光染料 <sup>28</sup>	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5
	香料 <sup>29</sup>	1	1	0.8	1	1
	ラポナイト XLG <sup>30</sup>					
	クニビアド <sup>31</sup>					
	ベントナイト <sup>32</sup>					
	水	4	12	3.2	4	4
錠剤硬度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		25	28	25	25	26
緩和パラメーター		98.0	82.0	98.6	92.0	98.2
溶解性	初期溶解性	0.4	2.0	0.4	3.0	0.7
	保存後の溶解性	0.5	1.7	0.4	2.8	0.8
形態安定性	①耐振動性 [残存率(%)]	90.0	90.0	44.0	92.0	45.0
	②保存安定性 (外観)	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	ひび割れや膨潤等影響あり

【0040】

【表2】

組成物No		6	7	8	9	10	11
配合成分 (重量%)		本発明品	本発明品	本発明品	比較品	比較品	比較品
(a)成分	C <sub>12</sub> ~C <sub>18</sub> 脂肪酸-D-(ED) <sub>2</sub> H <sup>※1</sup> ノニデット R-7 <sup>※2</sup> ポリオキシエチレン(EOP=6)70 <sup>※3</sup> (C <sub>12</sub> /C <sub>18</sub> /C <sub>10</sub> =70/25/5)エーテル	10 10 5	10 10 5	10 10 5	10 10 5	10 10 5	10 10 5
(b)成分	多孔性シリカ化合物 A <sup>※4</sup> 多孔性シリカ化合物 B <sup>※4</sup> 多孔性シリカ化合物 C <sup>※4</sup>	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5
(c)成分	サテントン W <sup>※5</sup> ASP-072 <sup>※6</sup> カオリン JF-100 <sup>※7</sup> 5Mカオリン <sup>※7</sup>	10	10	10			
その他の成分	やし油脂肪酸ナトリウム LAS-Na <sup>※8</sup> AS-Na <sup>※9</sup> ゼオライト 4A <sup>※10</sup> 結晶性珪酸塩 <sup>※11</sup> 珪酸ソーダ 1号 ソーダ灰 <sup>※12</sup> ポリアクリル酸ナトリウム (Mw=20000) 珪酸アルミニウム重合体 (Mw=60000) ポリオキシエチレン <sup>※13</sup> (Mw=20000) ポリエチレングリコール (Mw=6000) 炭酸カリウム 亜硫酸ナトリウム 酵母 <sup>※14</sup> 蛍光染料 <sup>※15</sup> 香料 <sup>※16</sup> ラボナント X L G <sup>※17</sup> クニピア F <sup>※18</sup> ペントナイト <sup>※19</sup> 水	2 2 1 14 5 5 10 1 1 1 1 0.5 0.5 1 4	2 2 1 14 5 5 10 1 1 1 1 0.5 0.5 1 4	2 2 1 14 5 5 10 1 1 1 1 0.5 0.5 1 4	2 2 1 14 5 5 10 1 1 1 1 0.5 0.5 1 4	2 2 1 14 5 5 10 1 1 1 1 0.5 0.5 1 4	2 2 1 14 5 5 10 1 1 1 1 0.5 0.5 1 4
	錠剤硬度(kgf/cm <sup>2</sup> ) 緩和パラメーター	20 93.4	20 92.3	20 90.2	30 90.4	72 91.2	85 95.8
溶解性	初期溶解性	0.5	0.6	0.7	0.7	2.5	2.5
	保存後の溶解性	0.4	0.6	0.6	0.4	3.0	3.0
形態安定性	①耐振動性(残存率(%))	92.0	93.0	91.5	38.0	88.0	87.0
	②保存安定性(外観)	変化なし	変化なし	変化なし	ひび割れ有 に濃著しい	変化なし	変化なし

【0041】(注)

\*1：日本触媒化学工業(株)製、ソフトノール70、2級アルコールのエチレンオキサイド付加物  
\*2：三菱化学製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(エチレンオキサイド平均付加モル数7、アルキル鎖長12~15)  
\*3：コフランケミカル社製、チキソレックス25(吸油能235ml/100g)  
\*4：下記調製例で得られた非晶質アルミノ珪酸塩  
<調製例>イオン交換水に炭酸ソーダを溶解させ、6重量%濃度の水溶液を用意した。この水溶液132gとアルミン酸ソーダ水溶液(濃度50重量%)38.28gを容量1000mlの邪魔板付き反応槽に入れた。得られた混合溶液に、強撹拌下、2倍の水で希釈した3号水ガラス201.4gを、40℃にて、20分間かけて滴下しつつ反応させた。この際、CO<sub>2</sub>ガスを吹き込むことによって反応系のpHをコントロールし(pH=10.5)、反応速度を最適化した。続いて反応系を50

℃まで加熱し、同温度で30分間撹拌した。その後、反応系にCO<sub>2</sub>ガスを吹き込み、過剰アルカリを中和した(pH=9.0)。得られた中和スラリーを、濾紙(東洋濾紙(株)製No.5C)を用いて、減圧下に濾過した。濾過ケーキを、1000倍の水で洗浄し、濾過乾燥(105℃、300torr、10時間)した。更に、解砕を行い、本発明の非晶質アルミノ珪酸塩粉体を得た。なおアルミン酸ソーダ水溶液は、1000ccの4つフラスコにAl(OH)<sub>3</sub>243gと48%NaOH水溶液298.7gを入れて混合し、撹拌下110℃まで加熱し、30分間溶解して調製した。得られた非晶質アルミノ珪酸塩の組成は、原子吸光分析及びプラズマ発光分析の結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=29.6重量%、SiO<sub>2</sub>=52.4重量%、Na<sub>2</sub>O=18.0重量%であった(1.0Na<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3.10SiO<sub>2</sub>)。また、イオン交換能(CEC)は185CaCO<sub>3</sub>mg/g、吸油能は285ml/100g、0.1μm未満の細孔径を持つ細孔容積の比率は9.4%、0.1μm以

上、2.0  $\mu\text{m}$ 以下の細孔径を持つ細孔容積の比率は76.3%、含有水分量は11.2重量%であった。

【0042】\*5：徳山曹達(株)製、トクシールAL-1 (吸油能255ml/100g)

\*6：Engelhard社製、カオリン

\*7：土屋カオリン工業(株)製、カオリン

\*8：日石洗剤(株)製、アルキルベンゼンスルホン酸(アルケンL、アルキル鎖の炭素数10~40)を48%NaOHを用いて中和後乾燥したもの

\*9：三菱化学(株)製、ドバノール25サルエート( $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{15}$ アルキル硫酸塩)

\*10：東洋曹達(株)製、平均粒子径3  $\mu\text{m}$

\*11：ヘキスト社製、SKS-6 (一般式 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ で示される $\delta$ 相の結晶性層状ケイ酸ナトリウム、平均粒子径30  $\mu\text{m}$ )

\*12：東洋曹達(株)製

\*13：昭和電工(株)製、API-21とノボインダストリー社製セルザイム1.0Tの1:1(重量比)混合物

\*14：蛍光染料 チバガイギー(株)製、チノパールCBS-X

\*15：d-リモネン

\*16：合成ヘクトライト(日本シリカ工業より入手)

\*17：クニミネ工業(株)製、高純度モンモリロナイト

\*18：和光純薬工業(株)製。

【0043】<結論>表1、2に示す結果より、組成物No. 1~5の錠剤硬度の近い組成物においては、水分の混入などにより緩和パラメーターが低くなると溶解性が不良になり、また、カオリナイト化合物の配合量が過剰であったり、溶解性向上の為に高水溶性の炭酸カリウムを添加すると形態安定性不良になる。更に、非イオン界面活性剤の添加量が少なく、代替品として他の界面活性剤を用いると溶解性が不良になってしまうことが明らかである。また、打錠圧一定の組成物No. 6~11においてはカオリナイト以外の粘土鉱物を使用すると形態安定性や溶解性が不良になることが明らかである。